

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12692

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl.⁴C 0 7 F 9/6521
9/24

識別記号

庁内整理番号
9155-4H
Z 9155-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-141567

(22) 出願日 平成6年(1994)6月23日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 松原 一博

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 勝又 勉

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

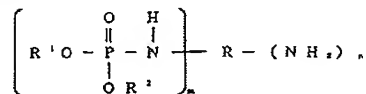
(54) 【発明の名称】 新規な含窒素有機燐化合物及びその製法

(57) 【要約】

【構成】 ハロ磷酸ジエステルとメラミンの脱ハロゲン化水素反応により得られる、一般式(1)で示される新規な含窒素有機燐化合物と、その製造方法。

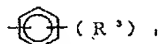
【化1】

一般式(1)



(式中、mは1～3の整数、nは0または1、2のいずれかの整数で、mとnの和は3であり、R¹、R²は独立に、C₁～C₁₀のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、または

【化2】



(ここで、R³はC₁～C₄のアルキル基を示し、lは0～3の整数を示す)で表されるアリール基を示し、Rはトリアジン環を示す。)

【効果】 燐と窒素の含有率が高く、疎水性で熱安定性の良い、難燃剤・樹脂改質剤など主に樹脂添加剤として有用な、新規含窒素有機燐化合物を提供する。

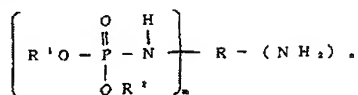
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される含窒素有機燐化合物。

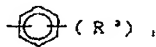
【化1】

一般式(1)



(式中、mは1～3の整数、nは0または1、2のいずれかの整数で、mとnの和は3であり、R¹、R²は独立に、C1～C10のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、または

【化2】



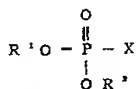
(ここで、R³はC1～C4のアルキル基を示し、1は0～3の整数を示す)で表されるアリール基を示し、Rはトリアジン環を示す。)

【請求項2】 一般式(1)におけるR¹、R²が独立に、フェニル基、クレジル基、キシリル基の何れかである、特許請求の範囲第1項記載の化合物。

【請求項3】 一般式(2)

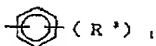
【化3】

一般式(2)



(式中、Xは塩素または臭素、R¹、R²は独立に、C1～C10のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、または

【化4】



(ここで、R³はC1～C4のアルキル基を示し、1は0～3の整数を示す)で表されるアリール基を示す。)で示されるハロ燐酸ジエステルと、メラミンを脱ハロゲン化水素反応させる、特許請求の範囲第1項記載の化合物の製造方法。

【請求項4】 一般式(2)におけるXが塩素、R¹、R²が独立に、フェニル基、クレジル基、キシリル基の何れかである、特許請求の範囲第3項記載の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主に難燃剤などの樹脂添加剤として有用な、新規な含窒素有機燐化合物とその製造方法に関わり、さらに詳しくはハロ燐酸ジエステルと、メラミンの脱ハロゲン化水素反応にて生成する、燐

2

及び窒素の含有率が高くかつ熱安定性の良い、含窒素有機燐化合物とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機燐化合物、特に燐酸エステルは、樹脂の可塑剤及び難燃剤として広く使用されており、特に酸素原子を含む樹脂に対して優れた難燃作用を示す事が知られている。代表的な燐酸エステルとしては、トリフェニルホスフェートやトリクレジルホスフェートが挙げられる。しかし、これらのエステルは揮発し易い欠点があり、樹脂との押出し・成形時の作業環境の汚染やモールドデボジット、成形品表面へのしみ出しなどの問題を起こしている。これに対応して、熱安定性の良いポリ燐酸エステルを使用する事が提案されている。

【0003】一方、難燃剤としての燐と窒素が相乗効果を示す事も周知であり、例えば「ポリマーの難燃化=その化学と実用技術」(平成4年、大成社刊)などに記載されている。特に熱可塑性樹脂に対し、有機燐酸エステルとトリアジン化合物を組み合わせる事により、樹脂の物性を損なわず、高い難燃性を与え得る事が、例えば特開昭54-38348号や特開平5-279513号などに記載されている。しかし、トリアジン化合物、特に難燃剤として一般に用いられるメラミンは昇華性があり、樹脂成形時のモールドデボジットを引き起こす問題がある。これに対し、例えば特開平2-180959号や特開平5-194438号に燐酸系とトリアジン化合物の塩を形成する方法が示されている。しかしこの方法では、有効成分である燐と窒素の濃度を上げる事が困難であり、又親水性のため樹脂組成物の電気特性の低下や外観の劣化を招きやすい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、燐と窒素の含有率が高く、疎水性でかつ熱安定性の良い含窒素有機燐化合物とその製造方法を提供する事を目的とする。

【0005】

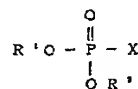
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目標を達成すべく鋭意研究した結果、ハロ燐酸ジエステルに、メラミンを脱ハロゲン化水素反応させる事により、燐・窒素を共に含み、疎水性でかつ熱安定性の良い有機化合物が得られる事を見いだし、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は一般式(2)

【0007】

【化5】

一般式(2)

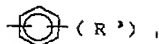


【0008】(式中、Xは塩素または臭素、R¹、R²は独立に、C1～C10のアルキル基、アルケニル基、シ

クロアルキル基、または

【0009】

【化6】

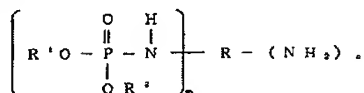


【0010】(ここで、 R^3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を示し、1は0~3の整数を示す)で表されるアリール基を示す。)で示される、単一または異種混合物であるハロ燐酸ジエステルと、メラミンの脱ハロゲン化水素反応で得られる、下記一般式(1)で示される含窒素有機燐化合物と、その製造方法に関するものである。

【0011】

【化7】

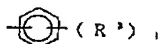
一般式(1)



【0012】(式中、 m は1~3の整数、 n は0または1、2のいずれかの整数で、 m と n の和は3であり、 R^1 、 R^2 は独立に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、または

【0013】

【化8】



【0014】(ここで、 R^3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を示し、1は0~3の整数を示す)で表されるアリール基を示し、 R はトリアジン環を示す。)

本発明の原料である上記一般式(2)のハロ燐酸ジエステルとしては、例えばクロロ燐酸ジメチル、クロロ燐酸ジエチル、クロロ燐酸メチルエチル、クロロ燐酸ジプロピル、クロロ燐酸ジイソプロピル、クロロ燐酸ジ n -ブチル、クロロ燐酸ジイソブチル、クロロ燐酸ジ n -ペンチル、クロロ燐酸メチルブチル、クロロ燐酸ジ n -ベンチル、クロロ燐酸ジネオペンチル、クロロ燐酸ジ n -ヘキシル、クロロ燐酸ジ n -オクチル、クロロ燐酸ジ n -ヘキシル、クロロ燐酸ジ n -デシル、クロロ燐酸ジアリル、クロロ燐酸ジブチル、クロロ燐酸ジシクロヘキシル、クロロ燐酸ジフェニル、クロロ燐酸ジクレジル、クロロ燐酸ジキシリル、クロロ燐酸ジ(トリメチルフェニル)、クロロ燐酸ジ(エチルフェニル)、クロロ燐酸ジ(プロピルフェニル)、クロロ燐酸ジ(イソプロピルフェニル)、クロロ燐酸ジ(ブチルフェニル)、クロロ燐酸フェニルクレジル、クロロ燐酸フェニルキシリル、プロモ燐酸ジメチル、プロモ燐酸ジエチル、プロモ燐酸メチルエチル、プロモ燐酸ジプロピル、プロモ燐酸ジイソプロピル、プロモ燐酸ジ n -ブチル、プロモ燐酸ジ n -ペンチル、プロモ燐酸ジ n -ヘキシル、プロモ燐酸

ジ n -デシル、プロモ燐酸ジアリル、プロモ燐酸ジブチル、プロモ燐酸ジシクロヘキシル、プロモ燐酸ジフェニル、プロモ燐酸ジクレジル、プロモ燐酸ジキシリル、プロモ燐酸ジ(トリメチルフェニル)等が挙げられるが、特に好ましい物として、クロロ燐酸ジフェニル、クロロ燐酸ジクレジル、クロロ燐酸ジキシリルがある。これらのハロ燐酸ジエステルは、例えばルイス酸触媒のもとで、オキシハロゲン化燐に対し、2倍モルの該当するアルコール類、及び/またはフェノール類を加え、脱ハロゲン化水素反応する事で合成できる。

【0015】一般式(2)のハロ燐酸ジエステルとメラミンの脱ハロゲン化水素反応は、通常無水条件下に100~200℃の温度で行い、2時間ないし10時間程度ではほぼ完結する。脱離したハロゲン化水素は、メラミンやその分解物であるアンモニア等と反応して塩を形成するため、一般式(2)のハロ燐酸ジエステルに対するメラミンの仕込量は、通常2倍当量以上とし、等モル~2倍モル(3倍~6倍当量)の範囲が望ましい。反応の進行と共に反応物の粘度が上昇するので、必要に応じて反応温度を上げて反応を完結させる。

【0016】得られる反応物中には、一般式(1)の化合物の他に、条件によって異なるが、上記塩酸塩、及び少量のジアリール燐酸エステルアミド等が含まれる。このうち塩酸塩類は、水洗等により除去できる。生成物を、同重量程度の親水性溶媒を加えて低粘度スラリーとし、2倍以上の温水と混合する事により、効率の良い洗浄を行う事が出来る。ここで用いる親水性溶媒としては、例えばメタノール・エタノール等のアルコール類、アセトン・メチルエチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類などが挙げられる。

【0017】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

【0018】

【実施例1】クロロ燐酸ジフェニル135g(0.5モル)とメラミン63g(0.5モル)をかくはん機付きの500ml3ツロフラスコに仕込み、乾燥窒素気流下、120℃で2時間、150℃で2時間、180℃で2時間反応し、白色塊状物の反応物を得た。

【0019】この反応物にエタノール100gを加えて加熱・かくはんして低粘度のスラリーとなし、これをかくはんしている純水1000ml中に注ぎ込んだ後、加熱して還流条件下で更に30分かきはんし、熱ろ過して白色粉体を回収、減圧乾燥して、化合物128gを得た。得られた組成物の元素分析値は、C:54.7wt%, H:4.4wt%, N:13.7wt%, O:17.5wt%, P:9.5wt%, Cl:0.2wt%で、構造式(A)の化合物の理論値(C:54.9wt%, H:4.1wt%, N:14.2wt%, O:16.3wt%, P:10.5wt%)とほぼ一致した。

【0020】

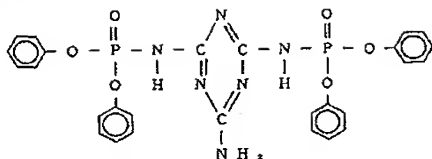
(4)

特開平8-12692

5

6

【化9】
構造式 (A)



【0021】また熱天秤法による5%重量減少温度は320℃であった。この化合物を、ポリフェニレンエーテ 10

ルとポリスチレンの混合物である変成PPE樹脂と混合して難燃性テストと高温高温暴露試験を行った結果、優れた耐加水分解性と、少量の添加により高い難燃性能を示した。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、難燃剤、樹脂改質剤など主に樹脂添加剤として有用な、燐と窒素の含有率が高く、疎水性でかつ熱安定性の良い新規な含窒素有機燐化合物を得る事が出来る。